بررسی عوامل مؤثر بر پوشش آلیاژی بی‌شکل و نانوبلور نیکل- فسفر با استفاده از روش طرّاحی آزمون تاگوچی و بررسی رفتار حرارتی آن*

لاله رضازاده[۱] مرتضی زند رحیمی[۲]

چکیده

در این تحقیق، پوشش آلیاژی نیکل- فسفر با روش رسوب‌دهی الکتریکی به‌روش جریان مستقیم بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ایجاد شد. با استفاده از روش طرّاحی آزمون تاگوچی، تأثیر چگالی جریان، غلظت اسید فسفرو، زمان و pH بر میزان فسفر پوشش بررسی شد. به‌منظور تعیین فازهای موجود و اندازه دانه از روش آنالیز تفرق پرتوی X، بررسی ریزساختار و مُرفولوژی سطح پوشش از میکروسکپ الکترونی SEM، تعیین اندازه‌ی ذرات بلورین در پوشش از میکروسکپ الکترونی TEM و نیز، برای بررسی رفتار حرارتی از روش DSC استفاده شد. نتایج نشان دادند که دمای تغییر ساختار در پوشش محتوی ۲/۵۱ درصد وزنی فسفر، برابر با °C ۴۰۹/۱ می‌باشد، و این نشان از پایداری بالای حرارتی پوشش است. این دما با افزایش میزان فسفر به °C ۳۲۸ رسید. افزون بر این، گرمای آزاد شده حین انجام فرایند تبلور با افزایش میزان فسفر، روند صعودی از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی پوشش آلیاژی نیکل- فسفر، روش DSC، بی‌شکل (آمورف)، رسوب‌دهی الکتریکی، تاگوچی

An Investigation into the Effects of Controlling Parameters on Amorphous-Nanocrystalline Ni-P Coating using Taguchi Method and Evaluation of its Thermal Behaviour

L. Rezazadeh M. Zandrahimi

Abstract

In this study, nickel-phosphorus coating was prepared by electrodeposition technique on the 304 stainless steel substrate. The effects of current density, phosphorous acid concentration, time and pH on the phosphorous content was investigated using Taguchi method. A uniform amorphous-nanocrystalline structure (Ni-12%P) was obtained. SEM, EDS, TEM and XRD were used in order to study the surface morphology, chemical composition and phase structure. Based on the DSC results, the thermal behaviour of coatings with different phosphorus contents was analyzed and the relationship between the structure and temperature was determined. The results showed that at the temperature of 409.1 °C, the structure of coating (Ni-2.51%P) changed from amorphous to crystalline with a greater thermal stability. The transformation temperature decreased to 328° C by an increase in the phosphorous content.

Key Words Ni-P alloy coating, DSC method, Amorphous, Electrodeposition , Taguchi.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۵/۲۲ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۱۲/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(۲) نویسنده‌ی مسوول: استاد گروه مهندسی متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

مقدمه

ایجاد پوشش‌های فلـزی (آلیـاژی) از مهـم‌تـرین فرایندهای تکمیلـی بـرای مـواد مهندسـی اسـت. ایـن پوشش‌ها برای هدف‌های مختلفی استفاده می‌شوند. این فرایندها از صدها سال پیش برای مقاوم ساختن فلزات در برابر خوردگی، سایش و نیز، زیبایی سطوح استفاده شده‌اند. امروزه آب‌کـاری الکتریکـی بـه‌عنـوان روشـی عملی و اقتصادی در تولیـد پوشـش‌هـای نـانو، توجّـه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [1].

تحقیقـات انجـام شـده در زمینـه‌ی توسـعه‌ی پوشش‌های مقاوم در برابر محیط‌های خورنده بـر روی زیرلایه‌ی فولادی نشان مـی‌دهنـد کـه افـزودن جزیـی به‌عنوان مانع هیدروژنی به ترکیب پوشـش، از تشـکیل عیب‌هایی مانـند تـرک هیـدروژنی و تـاول جلـوگیری می‌شود و خواص پوشش مانند مقاومت به خوردگی و سایش، بهبود می‌یابد [2] . کنترل آسان متغیرهای حمّام آب‌کاری الکتریکی مانند دما، زمان و چگالی جریـان و نیز، تأثیر آن‌ها بر میـزان فسـفر پوشـش، باعـث ایجـاد خـواص عـالی از جملـه سـختی بـالا، خصوصـیات مغناطیسی، مقاومت به سایش و مقاومت بـه خـوردگی خوب در پوشش نیکل- فسفر می‌شود و کـاربرد آن را در صنایعی هم‌چون خودروسازی، چاپ، پوشش‌دهـی غلتک‌ها، روز به روز بیش‌تر کرده است [3-9].

با توجه به تغییر ساختار پوشش الکتریکی نیکل- فسفر در فرایندهای دما بالا مانند جوش‌کـاری، امـروزه توجه بسیاری از محققان به ایـن موضـوع جلـب شـده است [10]. بسـیاری از خـواص پوشـش‌هـای نیکـل- فسفر مانند مقاومت به سـایش، خـوردگی و سـختی را می‌توان با عملیّات حرارتی حین فراینـد تبلـور، بهبـود بخشید. معمولاً این استحاله با کاهش اتم‌هـای نیکـل و رسوب ترکیب بین فلزی فسـفید نیکـل (Ni_3P) از فـاز بی‌شکل (amorphous) همراه است [11]. در پوشـش- هایی با درصد کم فسفر، پایداری حرارتـی در دماهـای بالا (۴۵۰ °C) بیش‌تر اسـت، در حـالی‌کـه بـا افـزایش درصد فسفر در پوشش در دمـای پـایین‌تـر (۳۵۰ °C)، فرایند تبلور سریع‌تر رخ می‌دهد و بـا تشـکیل فازهـای بلوری نیکل و فسفید نیکل، خواص پوشش بهبود می- یابد. از طرف دیگر، رشد و درشت شدن دانه‌های نیکل و فسفید نیکل باعث افـت خـواص مکـانیکی پوشـش می‌شود. بنابراین در بسیاری از موارد، از عامـل سـوّمی نظیر مس، تنگستن، مولیبدن و روی در ترکیب پوشـش برای بهبود خواص اسـتفاده مـی‌شـود [12]. تحقیقـات زیادی بر روی نحوه‌ی ایجاد پوشـش نیکـل- فسـفر و خواص خوردگی و سایش آن انجـام شـده اسـت، امّـا کاری زیادی در زمینه‌ی ارتباط بین ریزسـاختار، مقـدار فسفر و چگونگی تغییر فاز در دماهای بالا انجام نشـده است. در این تحقیق، پوشش الکتریکی نیکل- فسفر بـا درصدهای متفاوت فسفر تهیه شد و رفتار حرارتـی آن به‌منظور تعیین دمای تغییر ساختار، بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به‌عنوان فلز پایه برای ایجـاد پوشش الکتریکی نیکل- فسفر انتخـاب شـد. ترکیـب شیمیایی این فولاد کـه بـه‌روش EDS تعیـین شـد، در جدول (۱) آورده شده است. از نمونـه‌هـایی بـه‌ابعـاد (۱cm × ۱cm) به‌عنوان زیر لایه برای پوشـش‌دهـی و ورق نیکل با خلوص بـالا (۹۹ درصـد) بـه‌عنـوان آنـد استفاده شد. سطح آند تقریباً دو برابر سطح کاتد در نظر گرفه شد تا از بـروز مشـکلاتی پیرامـون پلاریزاسـیون آندی جلـوگیری شـود. عملیّـات آمـاده‌سـازی قبـل از آب‌کاری به‌این صورت انجام شد که ابتدا صـفحه‌هـای فولادی با سنباده‌های با درجـه‌ی ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ پولیش شدند و سپس، عملیّات چربـی‌گیـری بـا استفاده از آب و صـابون بـه‌مـدّت زمـان ۱۰ دقیقـه در دمای ۷۰ °C صورت گرفت. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر، در محلول اَسِـتون بـه‌مـدّت زمـان ۵ دقیقـه

درون دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند و پس از آن، مجدداً با آب مقطر شسته شدند و در نهایت، به‌منظور فعّال‌سازی سطح، در محلول اسید سولفوریک ۱۰ درصد به‌مدّت زمان ٤۵ ثانیه حکّاکی و سپس با آب مقطر شسته شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن 304

نام عنصر	درصد وزنی
آهن	۷۱/٤۱
نیکل	۷/۹٦
سیلیسیم	۰/۷۳
کروم	۱۸/۲٤
منگنز	۱/٦٦

بعد از طی مراحل آماده‌سازی، نمونه‌ها به‌منظور جلوگیری از تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر روی سطح آن‌ها بی‌درنگ در محلول الکترولیت قرار داده شدند. برای رسیدن به شرایط بهینه در ایجاد پوشش نیکل- فسفر، از روش طرّاحی آزمون تاگوچی در نرم‌افزار مینی‌تَب (Minitab) استفاده شد. برای این منظور، چهار عامل در سه سطح به‌صورت یک ماتریس ۳×۳ (L9) مطابق با جدول (۲)، بررسی شد. سپس، عاملی که بیش‌ترین تأثیر را بر میزان فسفر داشت، به‌عنوان متغیر اصلی برای بررسی ریزساختار در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، ترکیب حمّام اصلی برای ایجاد پوشش بهینه به‌دست آمد (جدول ۳).

جدول ۲ عوامل و سطوح در نظرگرفته شده در مدل تاگوچی

عامل	**سطح ۱**	**سطح ۲**	**سطح ۳**
چگالی جریان (A/cm^2)	۰/۰۲	۰/۰٤	۰/۰٦
زمان (min)	۳۰	٤۵	۵۰
اسید فسفرو (gr/lit)	۱۰	۲۰	٤۰
pH	۱	۱/۵	۲/۵

جدول ۳ ترکیب شیمیایی حمّام آب‌کاری نیکل- فسفر

متغیرهای آب‌کاری الکتریکی		ترکیب محلول آب‌کاری (g/l)	
pH	۱/۵	$NiSO_4.6H_2O$	۱۳۰
دما	٦۰±۲°C	$NiCl_2.6H_2O$	۱٦
چگالی جریان	۲۰ (mA/cm^2)	H_3BO_3	۳۰
زمان آب‌کاری	۲۰ (min)	H_3PO_3	۰/۵-۵۰
سرعت همزن	٤۰۰ (rpm)	$NaC_{12}H_{25}SO_4$*	۰/۰۵
		$C_7H_5NO_3S$**	۰/۱

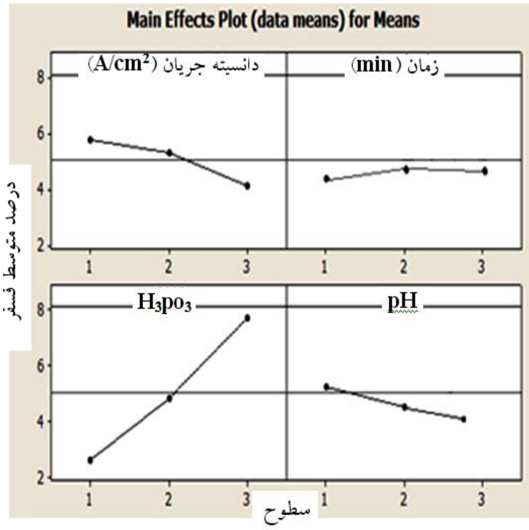
***سدیم دودسیل سولفات (سورفکتانت)،** ** ساخارین

pH الکترولیت با افزودن اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۳ مولار، در حد ۱/۵ تنظیم شد. از دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس (XRD, Philips) برای تعیین ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش استفاده شد. اندازه‌ی دانه‌ها توسط پرتوی ایکس (Cu-Kα, λ=۱.۵٤Å) و مطابق با معادله‌ی ویلیامسون- هال محاسبه شد. مُرفولوژی سطح پوشش‌ها و اندازه‌ی دانه‌ی فازهای بلوری به‌ترتیب توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM, Tescan) و میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM, LEO 902) بررسی شد. ترکیب شیمیایی پوشش‌ها نیز توسط آنالیز EDS تعیین شد. برای بررسی دمای تغییر ساختار در پوشش‌ها به‌ازای مقادیر مختلف فسفر، از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA, Netzsch) استفاده شد. نمونه‌ها با سرعت ۵ °C/min از دمای ۱۰۰ °C تا ۹۰۰ °C حرارت داده شدند. بوته از جنس Al_2O_3 بود و محیط کوره گاز آرگون در نظر گرفته شد تا از اکسایش پوشش در فرایند گرمایش جلوگیری شود [13-14].

نتایج و بحث

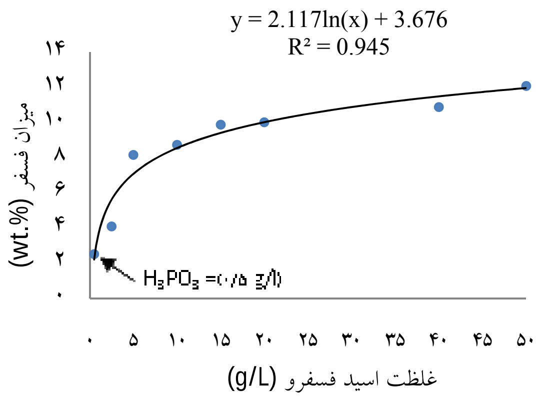
بررسی ریزساختار. نتایج به‌دست‌آمده از مدل تاگوچی در نرم‌افزار مینی‌تَب نشان دادند که در میان عوامل به‌کار گرفته شده در جدول (۲)، غلظت اسید

فسفرو بیش‌ترین تأثیر را بر میزان فسفر دارد (شکل ۱). همان‌طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، بیش‌ترین شیب نمودار مربوط به غلظت اسید فسفرو است و زمان آب‌کاری کم‌ترین شیب را دارد. افزون بر این، با افزایش چگالی جریان از سطح ۱ به ۳، نمودار روند نزولی دارد و در مقایسه با دو نمودار تأثیرات مربوط به زمان و pH بر درصد وزنی فسفر در پوشش، این شیب کمی تندتر است.



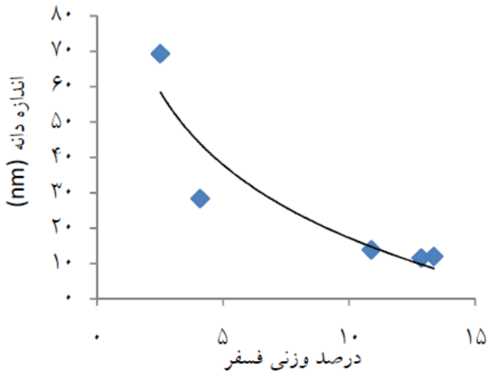
شکل ۱ تأثیرات اصلی عوامل غلظت اسید فسفرو، چگالی جریان، زمان و pH در سه سطح، بر درصد وزنی فسفر

بسیاری از خواص پوشش‌های الکتریکی نیکل- فسفر به ساختار آن‌ها وابسته‌اند، و ساختار پوشش نیز به درصد فسفر رسوب داده شده مربوط است [۳]. با توجه به درصد فسفر موجود در پوشش، می‌توان ساختاری بی‌شکل و یا مخلوطی از بی‌شکل و نانوبلور ایجاد کرد. به‌این ترتیب، با توجه به نتایج تاگوچی در تعیین مؤثرترین عامل برای درصد وزنی فسفر در پوشش و با در نظر گرفتن غلظت اسید فسفرو بین ۰/۵ تا ۵۰ گرم بر لیتر، ساختار پوشش بررسی شد. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، نتایج از ضریب همبستگی بالایی (R^2=۰/۹۴۵) برخوردارند. با افزایش غلظت اسید فسفرو در ترکیب حمّام آب‌کاری، مقدار فسفر به‌صورت لگاریتمی افزایش می‌یابد. این افزایش در مراحل اولیّه شیب تندتری دارد، امّا زمانی که غلظت اسید فسفرو از مقدار ۱۵ گرم بر لیتر تجاوز می‌کند، افزایش چشم‌گیری در میزان فسفر دیده نمی‌شود. این رفتار به‌دلیل جذب یون‌های H_2PO^{-3} بر روی سطح پوشش می‌باشد که به حالت اشباع رسیده‌اند [15].



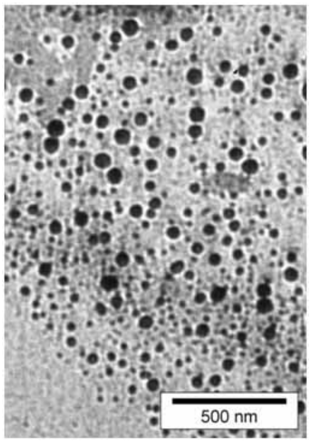
شکل ۲ تأثیر غلظت اسید فسفرو بر درصد وزنی فسفر در پوشش الکتریکی نیکل- فسفر

با استفاده از معادله‌ی ویلیامسون- هال و آنالیزXRD، اندازه‌ی دانه‌ی بلورهای نیکل با ۲/۵۱، ٤/۰۹، ۱۰/۸۸، ۱۲/۸٦و ۱۳/۳٦ درصد وزنی فسفر، به‌ترتیب برابر با ٦۹/۳۲ ، ۲۸/۳٦، ۱۳/۸٦، ۱۱/۵۵و ۱۲/۰۱ نانومتر به‌دست آمد که نشان‌دهنده‌ی نانو بودن ساختار پوشش می‌باشد. افزودن ساخارین در ترکیب حمّام آب‌کاری باعث افزایش مراکز جوانه‌زنی و نیز، افزایش سرعت جوانه‌زنی و در نتیجه‌ی آن، کاهش اندازه‌ی دانه می‌شود [16]. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار فسفر اندازه‌ی متوسط دانه‌ها کاهش می‌یابد. این کاهش به‌ازای درصد وزنی کم فسفر، شیب تندتری دارد و زمانی‌که میزان فسفر در پوشش از ۱۰/۸۸ درصد وزنی بالاتر می‌رود، اندازه‌ی دانه‌ها تقریباً ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۳ تأثیر درصد فسفر بر اندازه‌ی دانه

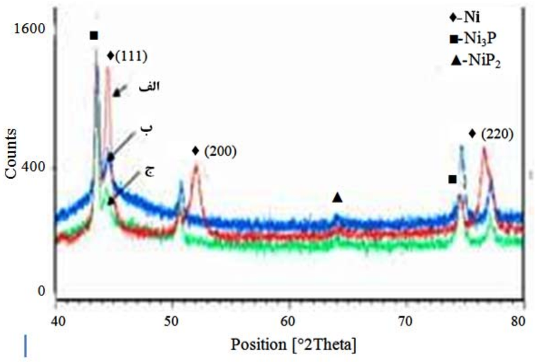
برای بررسی اندازه‌ی دانه (ذرات بلوری) در پوشش الکتریکی نیکل– فسفر با روش TEM، نمونه‌ای با ۲/۵۱ درصد وزنی فسفر انتخاب شد. در شکل (٤)، زمینه‌ی روشن، فاز بی‌شکل است و نقطه‌های تیره فازهای نانوبلور، نظیر بلورهای نیکل و ترکیبات واسطه‌ی Ni_3P و NiP_2 هستند. این ذرات بلوری در زمینه‌ی بی‌شکل فرو رفته‌اند. با افزایش میزان فسفر در پوشش، از درصد فازهای بلوری کاسته شده و به درصد فاز بی‌شکل (زمینه) افزوده شده است. افزون بر این، اندازه‌ی ذرات بلوری نیکل در محدوده‌ی ۳۹ تا ۸۲ نانومتر قرار دارد.



شکل ٤ تصویر TEM از پوشش الکتریکی نیکل با ۲/۵۱ درصد فسفر

بررسی ساختار بلوری پوشش نیکل– فسفر با استفاده از الگوی پراش در شکل (٥) نشان می‌دهد که با افزایش میزان فسفر، از خاصیّت بلورینگی کاسته شده و پیک مربوط به صفحه‌های (۱۱۱) نیکل پهن‌تر شده است. به‌علّت شعاع‌های اتمی متفاوت، افزودن شدن فسفر به پوشش باعث بی‌نظمی در شبکه‌ی بلوری نیکل شده است و با افزایش درصد فسفر، ساختار ناپایدار شده و فاز بی‌شکل تشکیل شده است.

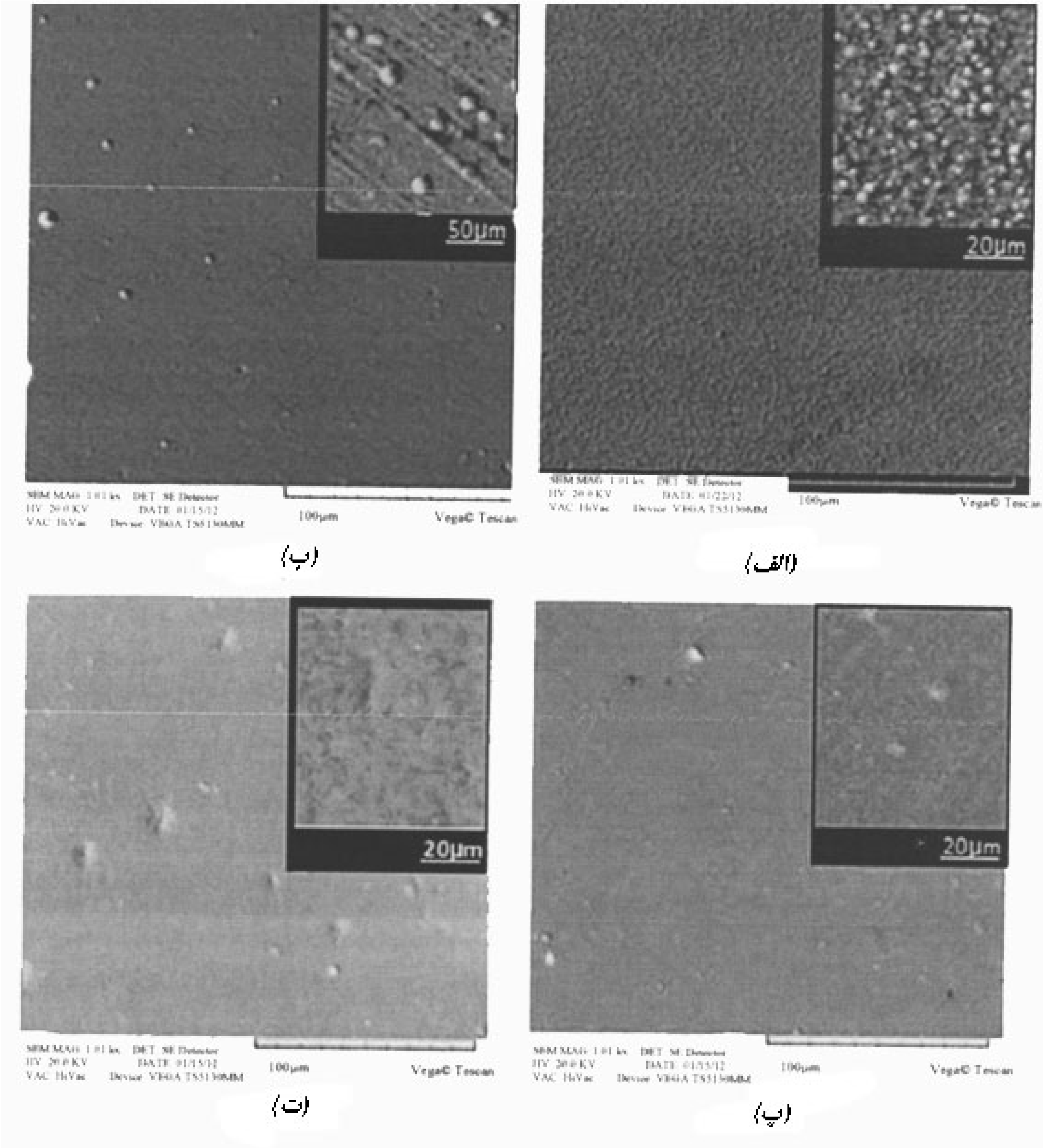
افزون بر این، با افزایش میزان فسفر از شدّت پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) کاسته شده است. ساختار پوشش نیکل– فسفر دارای ترکیب‌های واسطه‌ی دیگری نظیر NiP_2 و NiP_3 می‌باشد که در الگوی پراش نشان‌دهنده‌ی هم‌زیستی ساختار ریزبلور و بی‌شکل در این پوشش است.



شکل ٥ آنالیز XRD از پوشش الکتریکی نیکل– فسفر، الف) ۲/۵۱ درصد فسفر، ب) ۱۰/۸۸ درصد فسفر، و پ) ۱۲/۸٦ درصد فسفر

در شکل (٦)، تصویرهای SEM از سطح پوشش‌های به‌دست آمده با درصدهای متفاوت فسفر دیده می‌شوند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، ساختار در پوشش با ۲/۵۱ درصد وزنی فسفر کروی (Nodular)، پیوسته و پُربلور است (الف) و با افزایش میزان فسفر و به‌هم پیوستن نقطه‌های کروی، ساختاری آینه‌ای شکل و متشکّل از بی‌شکل و بلورین تشکیل شده است (ب و پ). افزون بر این، با افزایش میزان فسفر و کاهش اندازه‌ی دانه، ساختار پوشش به مخلوط بی‌شکل و نانوبلور نزدیک می‌شود (ت).

گزارش شده است که در مقادیر فسفر بالاتر از ۲۰ درصد، ساختار کاملاً بی‌شکل می‌شود [۱۷]. بی‌شکل بودن تابعی از میزان فسفر رسوب کرده در پوشش است. فسفر و نیکل هر دو دارای میل ترکیب شیمیایی قوی هستند و بنابراین، تشکیل توده‌هایی متراکم با مرکزیّت اتم فسفر که توسط اتم‌های نیکل احاطه شده‌اند، بسیار آسان است. نشست هم‌زمان فسفر در طی فرایند آب‌کاری، نظم پردامنه‌ی اتم‌های نیکل را از بین می‌برد، به‌گونه‌ای که هر چه مقدار فسفر بیش‌تر شود، این بی‌نظمی بیش‌تر شده و ساختار به بی‌شکل نزدیک‌تر می‌شود [۱۵].



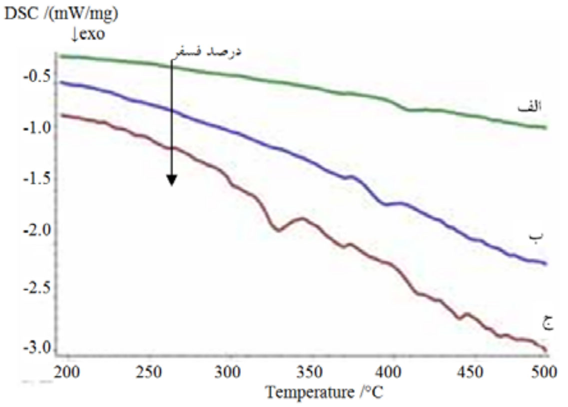
شکل ٦ تصویرهای SEM از سطح پوشش الکتریکی نیکل- فسفر در مقادیر مختلف فسفر،
الف) ۲/۵۱ درصد فسفر، ب) ٤/۰۹ درصد فسفر، پ) ۱۰/۸۸ درصد فسفر، و ت) ۱۲/۸٦ درصد فسفر

بررسی رفتار حرارتی. اطّلاعات در مورد تغییرات فازی در پوشش‌ها را می‌توان با استفاده از روش کالری‌متری روبشی تفاضلی (DSC) بررسی کرد. پیک‌های گرمازا در نمودارهای شکل (۷) نشان‌دهنده‌ی دمای تغییر فاز می‌باشند. دمای شروع تغییر فاز و تغییرات انتالپی برای سه پوشش با درصدهای متفاوت فسفر، در جدول (٤) ارائه شده‌اند.

هر چه درصد فاز بی‌شکل در ساختار کم‌تر و فاز نانوبلور بیش‌تر باشد (شکل ٦– الف)، پیک گرمازای ناشی از فرایند تبلور پهن‌تر می‌شود. در ادامه، با افزایش مقدار فسفر پیک تغییر ساختار تیزتر می‌شود (نمودارهای ب و پ). در پوشش با درصد بالای فسفر (نمودار پ)، پیک‌های گرمازا در دماهای ۲۳۸/۹ °C، ۲٦۱/٤ °C و ۲۸۵/۸ °C، مربوط به آزادسازی عیب‌ها در ساختار و رسوب فازهای واسطه‌ی $Ni_{12}P_5$، Ni_2P_5 و Ni_5P_2 می‌باشند و پیک اصلی در دمای ۳۲۸/۱ °C، مربوط به تشکیل رسوب‌های پایدار Ni_3P و Ni می‌باشد [18].

وجود پیک‌های گرمازا در نمودار DSC نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری و حرکت مرحله‌ای اتم‌ها با نظم کم دامنه برای تغییر ساختار از بی‌شکل به بلورین است. در فرایندهای عملیّات حرارتی در دماهای بالا، فازهای نیمه‌پایدار Ni_5P_2 و $Ni_{12}P_5$ به‌صورت فاز Ni_3P در ساختار دیده می‌شوند. با بالا رفتن دما، ابتدا دانه‌های نیکل در زمینه‌ی بی‌شکل رسوب می‌کنند و سپس، با تشکیل ترکیب واسطه‌ی Ni_3P، تغییر ساختار رخ می‌دهد. دمای تشکیل ترکیب واسطه‌ی Ni_3P در طول فرایند پوشش‌دهی، به میزان فسفر در پوشش بستگی دارد.

همان‌طور که در جدول (٤) مشاهده می‌شود، تشکیل این رسوب در پوشش‌های با میزان بالای فسفر زودتر اتفاق افتاده است. با کاهش میزان فسفر، تشکیل فاز بلورین به‌تأخیر می‌افتد. افزون بر این، با کاهش میزان فسفر از شدّت پیک‌ها کاسته شده است و تمایل به تجزیه‌ی ساختار ناپایدار بی‌شکل به بلورین در دماهای بالا، بیش‌تر شده است.



شکل (۷) نمودار DSC مربوط به پوشش الکتریکی نیکل– فسفر به‌صورت تابعی از میزان فسفر، الف) ۱/۹۱ درصد فسفر، ب) ٤/۰۹ درصد فسفر، و پ) ۱۲/۸٦ درصد فسفر

جدول (٤) دمای تغییر فاز در پوشش الکتریکی نیکل– فسفر

درصد وزنی فسفر	دما (°C)		تغییر انتالپی (ΔH, J/g)
	پیک (Peak)	شروع (Onset)	
۱/۹۱	٤۰۹/۱	۳۹۱/۲	–۷/۷٤
٤/۰۹	۳۹۳/۹	۳۷۰/۸	–۱۸/۵۵
۱۲/۸٦	۳۲۸/۱	۳۱۰/۷	–۳۸/٦۸

در پوشش‌های با درصد بالای فسفر، رشد قابل توجّه دانه‌ها بعد از تشکیل فاز بلورین Ni_3P رخ می‌دهد. با توجه به آنالیز DSC، پایداری حرارتی در پوشش‌های دارای فسفر کم‌تر (۲ درصد وزنی) بیش‌تر است. به‌عبارت دیگر، انرژی فعّال‌سازی بیش‌تری در این حالت نیاز است تا امکان جوانه‌زنی فاز Ni_3P فراهم شود. تغییرات انتالپی حین فرایند تبلور پوشش نیکل– فسفر با میزان‌های فسفر ۱/۹۱، ٤/۰۹ و ۱۲/۸٦ درصد وزنی صعودی است. مقادیر آن به‌ترتیب برابر با ۷/۷، ۱۸/۵ و ۳۸/۷ ژول بر گرم می‌باشد. مقایسه‌ی نتایج مربوط به محدوده‌ی دمای تغییر فاز در پوشش‌های الکتریکی نیکل– فسفر با نتایج به‌دست آمده توسط سایر محققان نشان می‌دهد که این دو سری نتایج تا حدودی یک‌دیگر را تأیید کرده و اختلاف ناچیز

موجود مربوط به شرایط مختلف آب‌کاری دو سری تحقیق می‌باشد [18-19]. در این تحقیق، محدوده دمای بین ۳۰۰ °C تا ٤۲۰ °C به‌عنوان دمای تغییر ساختار بی‌شکل به بلورین تعیین شد.

نتیجه‌گیری

۱- با استفاده از روش طرّاحی آزمون تاگوچی، تأثیر عوامل چگالی جریان، زمان، غلظت اسید فسفرو و pH بر روی میزان فسفر در پوشش بررسی شد. در میان این عوامل، غلظت اسید فسفرو به‌عنوان مؤثرترین عامل انتخاب شد. این عامل تأثیر مستقیمی بر میزان فسفر موجود در پوشش داشت.

۲- عوامل چگالی جریان، زمان و pH نسبت به غلظت اسید فسفرو تأثیر کم‌تری بر میزان فسفر در پوشش داشت. رابطه‌ی بین این عوامل و میزان فسفر معکوس به‌دست آمد.

۳- با افزایش غلظت اسید فسفرو از ۰/۵ به ۵۰ گرم بر لیتر، درصد وزنی فسفر به‌صورت لگاریتمی افزایش یافت. این افزایش در مراحل اولیّه شیب تندتری داشت. نتایج به‌دست‌آمده ضریب همبستگی بالایی (R^2=۰/۹٤۵) را نشان دادند.

٤- تصویرهای میکروسکپ SEM از پوشش الکتریکی نیکل- فسفر نشان دادند که به‌ازای ۲/۵۱ درصد وزنی فسفر، ساختار کروی، پیوسته و پُربلور می‌باشد، و با افزایش مقدار فسفر به ۱۲/۸٦ درصد وزنی، به ساختاری آینه‌ای مانند متشکّل از بی‌شکل و نانوبلور نزدیک می‌شود.

۵- با توجه به الگوی پراش، بررسی اندازه‌ی دانه‌ها نشان داد که با افزایش میزان فسفر از ۲/۵۱ به ۱۳/۳٦ درصد وزنی در پوشش، اندازه‌ی دانه‌ها از ٦۹/۳۲ به ۱۲ نانومتر کاهش می‌یابد. افزون بر این، ترکیب‌های بین فلزی Ni_8P_3، Ni_5P_2 و NiP_2نیز در پوشش دیده شد.

٦- بررسی تصویرهای میکروسکپ (TEM) از پوشش محتوی ۲/۵۱ درصد وزنی فسفر نشان داد که اندازه‌ی فازهای بلورین (نیکل و فسفید نیکل) در محدوده‌ی ۳۹ تا ۸۲ نانومتر می‌باشد، و این با نتیجه‌ی حاصل از بررسی‌های XRD تطابق خوبی داشت.

۷- با انجام عملیّات حرارتی در محدوده دمای ۱۰۰ °C تا ۹۰۰ °C، فرایند تبلور با تغییر فازهای نیمه-پایدارِ واسطه به ساختار پایدار نیکل (FCC) و ترکیب Ni_3P (BCT) همراه بود.

۸- بررسی رفتار حرارتی پوشش الکتریکی نیکل- فسفر بیانگر این بود که با افزایش درصد وزنی فسفر از ۱/۹۱ به ۱۲/۸٦، دمای فرایند تبلور از ٤۰۹/۱ °C به ۳۲۸/۱ °C کاهش و تغییر انتالپی از ۷/۷٤ به ۳۵/٦۸ ژول برگرم افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Peeters, P., Hoorn, G.v.d., Daenen, T., Kurowski, A., Staikov, G., "Properties of electroless and electroplated Ni–P and its application in microgalvanics", Electrochimica Acta, 47, pp. 161-169, (2001).

2. Veeraraghavan, B.,Kim, H.,Haran, B. and Popov, B. N. "Comparison of mechanical , corrosion, and hydrogen Permeation properties of electroless Ni-Zn-P alloys with electrolytic Ni-Zn and Cd Coatings", Corrosion Science Section, 59, pp.1003,(2003).

3.Sung-Ting Ch., Chuang, Y., Chiu, Sh., Tsai, W., "Effect of H_3PO_3 concentration on the

electrodeposition of nanocrystalline Ni–P deposited in an emulsified supercritical CO_2 bath", 102, pp. 571-577, (2011).

4. Srivastava, M., Ezhil Selvi, V., William Grips, V.K., Rajam, K.S., "Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel – cobalt alloy coatings", Surface & Coatings Technology, 201, pp. 3051-3060, (2006).
5. Ordine, A.P., D´ıaz, S.L., Margarit, I.C.P., Barcia, O.E., Mattos, O.R., "Electrochemical study on Ni–P electrodeposition", Electrochimica Acta, 51, pp. 1480-1486, (2006).
6. Zhu, L., bin du, y., Xue, Zh., Li, Y., "Structure and anti-corrosion of tri-layer Ni-P amorphous alloy coating prepared in the same bath", Material science forum, pp. 546-549, (2007).
7. Kurowski, A., Schultze, J.W., Staikov, G., "Initial stages of Ni–P electrodeposition: growth morphology", Electrochemistry Communications, 4, pp. 565-569, (2002).
8. Yuan, X., Sun, D., Yu, H., Meng, H., Fan, Z., Wang, X., "Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni–P electrodeposits", Surface & Coatings Technology, 202, pp. 294-300, (2007).
9. Yuan, X., Sun, D., Yu, H., Meng, H., "Structure and mechanical properties of Ni–P electrodeposited coatings", Applied Surface Science, 255, pp. 3613-3617, (2009).
10. Zhou, X., Ming Jin, H. L., Zhang, N., "Influence of pH value on microstructure and thermal stability of Ni–P electroless coating prepared in acidic condition", Chinese Chemical Letters, 20, pp. 845-848, (2009).
11. Shen, Y.F., Xue, W.Y., Liu, Z.Y., Zuo, L., "Nanoscratching deformation and fracture toughness of electroless Ni–P coatings", Surface & Coatings Technology, 205, pp. 632-640, (2010).
12. Chen, W., Tien, Sh., Duh, J., "Thermal stability and microstructure characterization of sputtered Ni–P and Ni–P–Cr coatings", *Surface & Coatings Technology*, 188–189, pp. 489- 494, (2004).
13. Apachitei, I., Tichelaar, F.D., Duszczyk, J., Katgermana, L., "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings", Surface and Coatings Technology, 149, pp. 263-278, (2002).
14. Sridharan, K., Sheppard, K., "Crystallization of amorphous iron-nickel-phosphorus alloys prepared by electrodeposition", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 68, pp. 109-116, (1997).
15. Narayan, R., Mungole, M. N., "Electrodepositing of Ni-P alloy coatings", *Surface Technology*, 24, pp. 233 - 239, (1985).
16. Lin, Y.Ch., Duh, J., "Effect of surfactant on electrodeposited Ni–P layer as an under bump metallization", *Journal of Alloys and Compounds*, 439, pp. 74–80, (2007).

17. McMahon, G. and Erb, U., "Structural transitions in electroplated Ni-P alloys", *Journal of Materials Science Letters*,Vol. 8, No 7, pp. 865-868, (1989).

18. Wei Zhou, X., Ming Jin, H., Zhang, L.,"Influence of pH value on microstructure and thermal stability of Ni–P electroless coating prepared in acidic condition", Chinese Chemical Letters, 20, pp. 845-848, (2009).

19. Braga, C., Rezende, M., Costa, M., "Methodology for DSC calibration in high heating rates", *J. Aerosp.Technol. Manag*., São José dos Campos, Vol. 3, No. 2, pp. 179-192, (2011).